

ANTIFOULING COMPOSITION

Patent number: JP60147418
Publication date: 1985-08-03
Inventor: ABE AKIRA; KATAYAMA SEIJI
Applicant: SHINETSU CHEM IND CO
Classification:
- **international:** C08F220/22; C08F230/08; C09D3/80; C09D3/82
- **european:**
Application number: JP19840002375 19840110
Priority number(s): JP19840002375 19840110

Abstract of JP60147418

PURPOSE: To provide the titled composition having excellent antifouling property and weatherability, etc., and composed mainly of a copolymer consisting of specific amounts of a vinyl monomer containing polyfluoroalkyl group, a specific organic silicon compound, and a vinyl monomer copolymerizable therewith. **CONSTITUTION:** The objective composition can be produced by copolymerizing (A) 0.1-98(wt)%, preferably 0.5-70% vinyl monomer containing polyfluoroalkyl group [e.g. the compound of formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{-H}_7)\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$] with (B) 0.5-30%, preferably 1-15% organic silicon compound containing alkenyl group and a hydrolyzable group and/or hydroxyl group bonded to Si atom [e.g. the compound on formula $\text{CH}_2=\text{CHC}-\text{O}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$] and (C) 0-70% monomer copolymerizable with the components A and B (e.g. n-butyl methacrylate). **EFFECT:** It can be crosslinked at a low temperature and has excellent adhesivity. It can be applied by conventional method. **USE:** Facing material of large-sized construction, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-147418

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月3日

C 08 F 220/22

1 0 1

7308-4J

230/08

7308-4J

C 09 D 3/80

6516-4J

3/82

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 防汚性組成物

⑯ 特 願 昭59-2375

⑰ 出 願 昭59(1984)1月10日

⑱ 発 明 者 阿 部 晃 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 片 山 誠 司 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

防汚性組成物

2. 特許請求の範囲

1. 1) ポリフルオロアルキル基含有ビニル系
単量体 0.1~98重量%

2) 分子中にアルケニル基とけい素原子に
結合する加水分解可能な基およびまたは
水酸基を含有する有機けい素化合物

0.5~30重量%

3) 上記1)、2)と共重合性を有するビ
ニル系単量体 0~70重量%

とよりなる共重合体を主剤としてなることを特
徴とする防汚性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は防汚性組成物、特に耐汚染性、耐候

性のすぐれた塗料などに有用とされる防汚性組成
物に関するものである。

合成樹脂塗料については従来から各種のものが
公知とされているが、これらはいずれも撥水性、
撥油性、耐汚染性、耐油性に問題があり、とくに
近年は外装面での防汚染性の性能向上が問題とさ
れてきているため、これにはフッ素樹脂系のもの
が使用されているが、これは一般に塗装条件を高
温とすることが必要とされるので、室温付近で塗
装可能なものが強く要望されている。

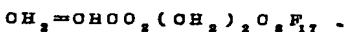
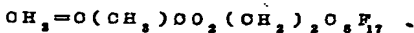
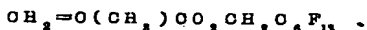
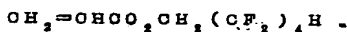
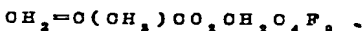
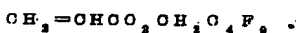
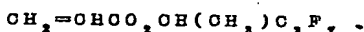
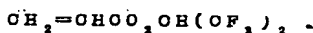
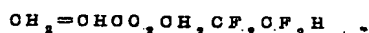
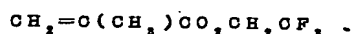
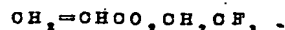
本発明はこのような要望に応える防汚性組成物
に関するものであり、これは1)ポリフルオロア
ルキル基含有ビニル系単量体0.1~98重量%、
2)分子中にアルケニル基とけい素原子に結合し
た加水分解可能な基および/または水酸基を含有
する有機けい素化合物0.5~30重量%、3)上
記1)、2)との共重合性を有するビニル系単量
体0~70重量%とよりなる共重合体を主剤とし

てなることを特徴とするものである。

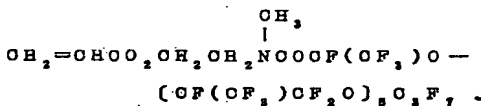
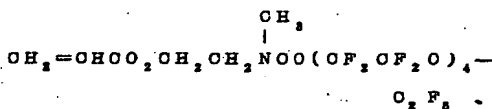
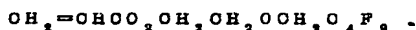
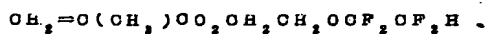
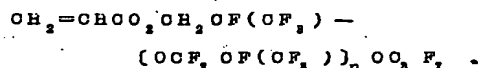
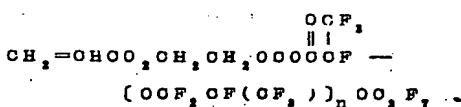
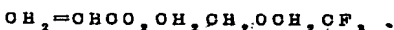
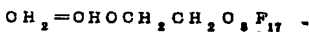
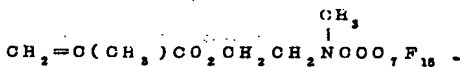
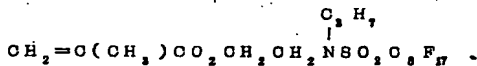
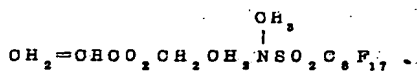
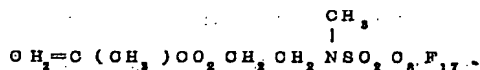
すなわち、本発明者らはビニル系塗料、特にアクリル系塗料の改質について種々検討した結果、ビニル系樹脂成分として特にその分子内にフルオロアルキル基を含有するビニル系単量体を使用しこれをアルケニル基とけい基原子に結合した加水分解可能な基および／または水酸基を有する有機けい素化合物とを共重合させて得られる組成物から得られる塗膜が耐候性、耐汚染性、撥水性、撥油性にすぐれたものになるということを見出すと共に、この組成物が加水分解性の有機けい素基またはシラノール基を含有しているために低温架橋が可能であり、さらには種々の基材に対する接着性も良好であるということを見出して本発明を完成させた。

本発明の組成物を構成する共重合体の第1成分はポリフルオロアルキル基を含有するビニル系単量体であり、このフルオロアルキル基はメチル基、

エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などのアルキル基に結合する水酸基の1部または全部をフッ素原子で置換した基であればよく、これには次式



で示されるフルオロアルキル基含有アクリル酸またはメタクリル酸が例示されるが、これはまた次式



(nは1~10の整数)

で示されるような誘導体であつてもよく、これらは直鎖状、分枝状のフッ素化アルコールと酸塩素化剤との反応、直鎖状または分枝状のフッ素化カルボン酸またはその酸ハロゲン化物とβ-ヒドロキシエテル(メタ)アクリレートとの反応、さらにはヒドロキシアルキル基を有するフッ素化アル

カンヌルホン酸アミドと(メタ)アクリル酸塩化物との反応など公知の合成方法によつて得ることができる。

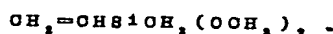
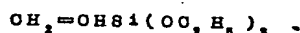
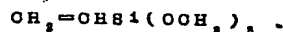
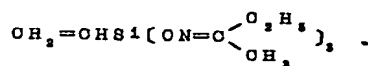
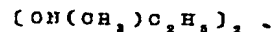
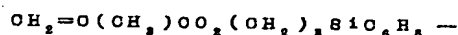
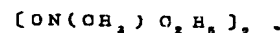
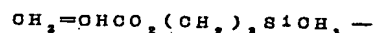
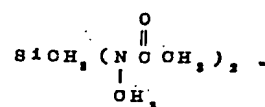
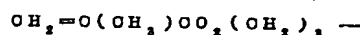
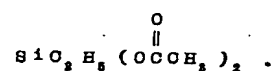
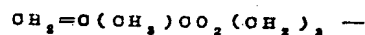
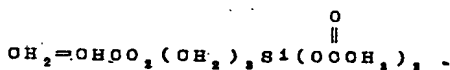
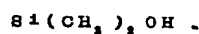
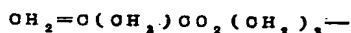
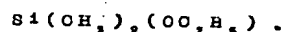
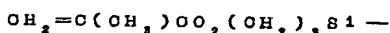
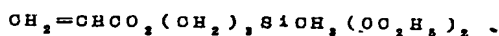
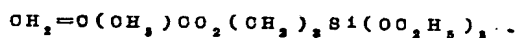
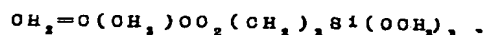
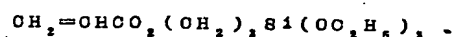
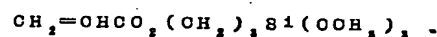
このポリフルオロアルキル基含有ビニル系単量体の共重合体中における成分比はそれが0.1重量%以下では十分な効果が期待できず、これが9.8重量%以上となると効果は期待できるが、この共重合体の架橋性が不十分となつて得られる塗膜の機械的特性、耐溶剤性が低下するので、これは0.1~9.8重量%、より好ましくは0.5~7.0重量%とすることが必要とされるが、これはその1種でもよいし、2種以上の混合物として使用してもよい。

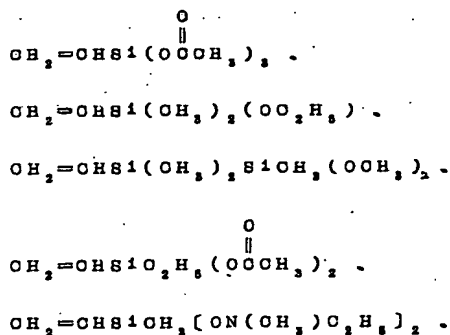
また、この共重合体を構成する第2成分としての有機けい素化合物はその分子中に前記した第1成分としてのポリフルオロアルキル基含有ビニル系単量体と共重合するためのアルケニル基とけい素原子に結合した加水分解可能な基および/また

は水酸基をもつことが必須とされる。この加水分解可能な基としては、例えばアセトキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリロキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基等のケトオキシム基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、イソプロペニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアミノ基、ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基、N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基等のアミド基等をあげることができるが、これらはこの加水分解性基自身がけい素原子からはづれて系外に飛散されるものでなければならぬので、電子的に安定なもの、立体障害性の大きいもの、加水分解後に高沸点物

質を生成するものは避けるようにすることがよい。

この有機けい素化合物としては次式





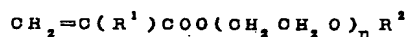
で示されるもの、またはこれらの部分加水分解物などが例示されるが、これは好ましくはアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体であることがよく、これらは例えばアクリル酸またはメタクリル酸、アリルまたはアセチレンとトリクロロシラン、トリメトキシシランなどの付加反応およびその後のカルボン酸、アルコールなどとの公知の反応によつて合成することができる。

この有機けい素化合物の共重合体中における成

分比はそれが0.5重量%以下ではこの共重合体から得られる塗膜が十分な性能を示さず、30重量%を超えると架橋密度が高すぎてその塗膜が脆くなり、重合反応中にゲル化するおそれもあるので、0.5～30重量%の範囲、より好ましくは1～15重量%とすることがよい。

つぎに本発明の組成物を構成する共重合体の第3成分としてのビニル系単量体はこの共重合体の皮膜の強度、硬度、基材への密着性、耐汚染性などを調節する目的で添加される任意成分とされるものであり、これにはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどのアクリレート、メタクリレート類、γ-トリリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、γ-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルプロピル(メタ)アクリレ

ートなどのけい素基含有アクリレート、メタクリレート類、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど、またはグリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、メタクリレート類、分子量100～1,000のポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基を含有し、片末端がメチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基などで封鎖された(メタ)アクリレート類、一般式



(ここにR¹は水素原子またはメチル基、R²は1価炭化水素基、n=2～20の整数)で示される(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニル化合物、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸と炭素数1～18の1価アルコールとのジエステル類、

マレイン酸無水物、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類などが例示され、これらはその目的に応じて任意に選択使用されるが、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸β-メチロールアクリルアミドなどのような活性水素基を有するビニル系単量体は共重合反応中にゲル化を起す原因となるのでその使用は避けることがよい。

本発明の組成物の主要成分となる共重合体は上記した1)～3)成分としての単量体をラジカル反応開始剤を用いて溶液重合などの公知の方法で共重合させることによつて得ることができる。このラジカル反応開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドなどが例示されるが、この反応はトルエン、キシレン

分比はそれが0.5重量%以下ではこの共重合体から得られる塗膜が十分な性能を示さず、30重量%を超えると架橋密度が高すぎてその塗膜が脆くなり、重合反応中にゲル化するおそれもあるので、0.5～30重量%の範囲、より好ましくは1～15重量%とすることがよい。

本発明の組成物の主要成分となる共重合体は上記した1)～3)成分としての単量体をラジカル反応開始剤を用いて溶液重合などの公知の方法で共重合させることによつて得ることができる。このラジカル反応開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドなどが例示されるが、この反応はトルエン、キシレン

などの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などのような有機溶剤中で行なうことがよく、さらに場合によつてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級1価アルコールと前記溶剤との混合溶剤中、またはメルカプタン類などの遷移移動剤の存在下で実施してもよい。

本発明の組成物は通常上記した共重合体の有機溶剤溶液として提供されるが、これにはテトラブトキシチタンなどのチタン化合物、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセテートなどのすず化合物のような硬化触媒を添加してもよい。本発明の組成物はそのままクリアー塗料として使用されるが、顔料を添加したエナメル塗料として用いてもよく、さらには必要に応じて乾燥可塑性、耐溶剤性の向上のためにニトロセルロースなどのセルロース系化合物、ポリエステル樹脂などの可

塑剤を添加したり、レベリング剤、紫外線吸収剤などの塗料添加剤を添加してもよい。

本発明の組成物は種々の外装、特に大型構造物や高層建築物、空気展構造物、さらに自動車、家電製品、道路標識、ガードレールなどの塗装用として有用とされるが、この被処理物への塗布はハケ塗り、スプレー塗装、ロール塗装など従来のフッ素樹脂では使用できなかった常用の方法で塗布することができ、これによつて目的とする塗膜を容易に得ることができる。

なお、本発明の組成物は上記のほか繊維処理として使用することもでき、これは繊維処理用の各種樹脂と併用すればこの有機けい素基によつて繊維に親和性、耐久性を付与することができ、この処理法についてはスプレー法、浸漬法などを使用すればよい。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における部は重量部を示したものであり、例中における

曝露モデル実験の方法およびその評価方法は下記による結果を示したものである。

〔曝露モデル実験方法〕

実施例および比較例で得られた共重合体組成物の5%トリクロロエタン溶液をガラス板にハケ塗りし150℃で1時間熱処理したのち、これを砂40部、粘土20部、シリカ25部、鉱油12部、カーボン3部からなるドライソイル中に入れて数回振盪し、ついでこれに撥水性測定用スプレーを用いて約300ccの水を噴霧して汚れを流し、室温で乾燥するという過程を1サイクルとして、これを10回くり返した。

〔評価方法〕

評価はヘイズメーターによる光透過率で測定し、最初の状態と汚れを除去した後の状態との差により行なつた。

△Tt……光の透過率(Tt)の変化

△ヘーズ……曇度(ヘーズ値)の変化

◎ ……汚れが全く残っていない

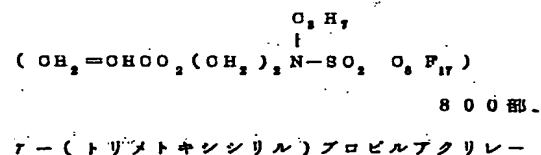
○ ……汚れが僅かに残っている

△ ……汚れがかなり目立つ

× ……汚れが目立ち、全面が濁っている

実施例1

攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器、温度計を取りつけた四つ口フラスコに、メチルエチルケトン100部とアゾビスイソブチロニトリル10部を仕込み80℃に昇温した。ついで、こゝにN-*n*-プロピルパーフルオロオクタンスルホン酸アミドエチルアクリレート



ト20部、 α -ブチルメタクリレート370部およびメチルエチルケトン420部からなる混合液を5時間かけて滴下し、さらに10時間同じ温度で攪拌したところ、不揮発分が70%の無色透明な樹脂溶液が得られた。

つぎにこの樹脂溶液について曝露モデル実験を行なうと共にサンシャインウオザオメーター中での耐候性試験を行なつたところ、これは後記する第1表、第2表に記載したとおりの結果を示した。

実施例2

実施例1と同じ装置にメチルエチルケトン80部と、アゾビスイソブチロニトリル10部を仕込んで80℃に昇温し、これに1,1-ジヒドロパーフルオロノニルアクリレート610部、 γ -(トリアセトキシシリル)プロピルメタクリレート20部、 α -ブチルメタクリレート380部およびメチルエチルケトン360部とからなる混合

を行なつたところ、不揮発分が50%の樹脂溶液が得られ、これについて実施例1と同様に曝露モデル実験と耐候性テストを行なつたところ、後記する第1表、第2表に記載したとおりの結果が得られた。

実施例4

実施例1と同じ装置にメチルエチルケトン200部とアゾビスイソブチロニトリル10部を仕込んで80℃に昇温し、これにN-メチルパーフルオロオクタノイルアミドエチルアクリレート ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}-\text{OOC}_7\text{F}_{15} \end{array}$) 250部、ビニルメチルジメチルメトキシシリル10部、 γ -(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート20部、メチルメタクリレート210部およびメチルエチルケトン300部からなる混合物を5時

間を5時間かけて滴下し、さらに10時間同温度で攪拌したところ、不揮発分70%の無色透明な樹脂溶液が得られた。

つぎにこの樹脂溶液について実施例1と同様に曝露モデル実験を行なうと共にその耐候性をしらべたところ、後記する第1表、第2表に記載したとおりの結果が得られた。

実施例3

実施例1と同じ装置にメチルエチルケトン150部、アゾビスイソブチロニトリル10部を仕込んで80℃に昇温し、これに2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロベンチルメタクリレート600部、 γ -(ジエトキシ)メチルシリル)プロピルメタクリレート20部、メチルメタクリレート270部、エチルアクリレート100部およびトルエン350部とからなる混合物を5時間かけて滴下し、さらに10時間同温度で攪拌

間かけて滴下し、さらに10時間同温度で10時間攪拌したところ、不揮発分50%の透明な樹脂溶液が得られ、これについて実施例1と同様に曝露モデル実験および耐候性テストを行なつたところ、後記する第1表、第2表に記載したとおりの結果が得られた。

実施例5

実施例1と同じ装置にトルエン320部とアゾビスイソブチロニトリル10部を仕込み、これにN-n-プロピル(パーフルオロオクタンスルホン酸アミド)エチルアクリレート500部、 γ -(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート20部、メチルポリオキシエチレンアクリレート ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{OOCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCH}_3$ 、分子量=500)200部、エチルメタクリレート670部、トルエン800部および1-ブタノール280部とからなる混合物を80℃で5時間か

けて滴下し、さらに同温度で10時間攪拌したところ、不揮発分が50%の透明な樹脂溶液が得られ、これについて実施例1と同様に曝露モデル実験および耐候性テストを行なったところ、後記する第1表、第2表に記載したとおりの結果が得られた。

比較例1

実施例1と同じ反応装置にトルエン300部とアゾビスイソプロチロニトリル10部とを仕込み80℃に昇温し、これにメチルアクリレート370部、メチルメタクリレート200部、 γ -（メチルジエトキシシリル）プロピルメタクリレート20部およびトルエン300部からなる混合物を5時間かけて滴下し、さらに同温度で3時間攪拌をつづけたところ、不揮発分が50%の樹脂溶液が得られ、これについて実施例1と同様に曝露モデル実験と耐候性テストを行なったところ、

後記する第1表、第2表に示したとおりの結果が得られた。

比較例2

実施例1と同じ反応装置にトルエン300部とアゾビスイソプロチロニトリル10部とを仕込み、こゝにエチルアクリレート180部、エチルメタクリレート360部、 γ -（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート30部およびトルエン300部とからなる混合物を80℃において5時間かけて滴下し、さらに同温度で3時間攪拌を行なったところ、不揮発分が50%である樹脂溶液が得られ、これについて実施例1と同様に曝露モデル実験および耐候性テストを行なったところ後記する第1表、第2表に示したとおりの結果が得られた。

比較例3

実施例1と同じ反応装置にトルエン200部と

アゾビスイソプロチロニトリル10部とを仕込んで100℃に昇温し、こゝにエチルアクリレート280部、 γ -ブチルメタクリレート280部、ビニルトリアセトキシシラン30部およびトルエン400部からなる混合物を5時間かけて滴下し、さらに同温度で5時間攪拌したところ、不揮発分50%の樹脂溶液が得られ、これについて実施例1と同様に曝露モデル実験と耐候性テストを行なったところ、つぎの第1表、第2表に示したとおりの結果が得られた。

第1表 曝露モデル実験結果

試験回数	試験法	1回		5回		10回		汚れの程度*
		ΔT_t	$\Delta H-Z$	ΔT_t	$\Delta H-Z$	ΔT_t	$\Delta H-Z$	
1	実施例	1.3	4.1	13.3	37.2	15.2	44.7	○
2		1.9	5.2	9.4	40.0	10.0	45.8	◎
3		4.3	9.3	11.7	33.9	12.4	39.7	○
4		3.7	5.0	8.0	20.1	13.3	28.1	◎
5		1.1	2.5	3.1	7.0	6.2	20.0	◎
1	比較例	2.7	6.9	14.6	59.7	19.2	68.6	△
2		3.3	11.3	18.3	70.9	21.1	75.2	×
3		7.7	15.5	26.9	71.7	28.2	78.8	×

(注) * ... 汚れを乾燥布で軽く拭いたのちの状態を示す。

第2表 耐候性テスト結果

実験例		200℃、100時間 加熱後の重量残存率 (%)	サンシャインウエザオメーター 中で1,500時間後の光沢 保持率 (%)
実 施 例	1	92	93
	2	93	94
	3	92	92
	4	91	92
	5	88	90
比 較 例	1	86	77
	2	84	73
	3	84	71